

POLYOXYALKYLENEPOLYOL AND ITS PRODUCTION

Patent Number: JP9194589
Publication date: 1997-07-29
Inventor(s): TSUTSUI HIROKI; YAMAZAKI SATOSHI; HARA YASUNOBU; IZUKAWA TSUKURU
Applicant(s):: MITSUI TOATSU CHEM INC
Requested Patent: ☐ JP9194589
Application Number: JP19960003497 19960112
Priority Number(s):
IPC Classification: C08G65/30 ; C08G65/28
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide both a high-quality polyoxyalkylenepolyol having a stabilized reactivity with an organic polyisocyanate and its production method.

SOLUTION: A crude polyalkylene glycol is obtained by polymerizing an alkylene oxide in the presence of a catalyst comprising an alkali metal compound, neutralizing by the addition of 0.05-20 pts.wt. water based on 100 pts.wt. crude polyoxyalkylenepolycol obtained by the reaction and 0.51-1.01mol times mineral acid of the content of the catalyst comprising the alkali metal compound contained in the crude polyoxyalkylenepolyol as a neutralizing agent. The neutralized salt is obtained by removing water in a rate of 0.1-0.3 pts.wt. per an hour from 100 pt.wt. resultant neutralized solution, by filtering the resultant neutralized salt obtained by dehydrating and by drying. The obtained polyoxyalkylene polyol includes <1ppm each metal cesium and metal rubidium and <10ppm mineral acid ion.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09194589 A**

(43) Date of publication of application: **29 . 07 . 97**

(51) Int. Cl.

C08G 65/30
C08G 65/28
// C08G 18/48

(21) Application number: **08003497**

(22) Date of filing: **12 . 01 . 96**

(71) Applicant: **MITSUI TOATSU CHEM INC**

(72) Inventor:
TSUTSUI HIROKI
YAMAZAKI SATOSHI
HARA YASUNOBU
IZUKAWA TSUKURU

(54) POLYOXYALKYLENEPOLYOL AND ITS PRODUCTION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide both a high-quality polyoxyalkylenepolyol having a stabilized reactivity with an organic polyisocyanate and its production method.

SOLUTION: A crude polyalkylene glycol is obtained by polymerizing an alkylene oxide in the presence of a catalyst comprising an alkali metal compound, neutralizing by the addition of 0.05-20 pts.wt. water based on 100 pts.wt. crude polyoxyalkylenepolycol

obtained by the reaction and 0.51-1.01mol times mineral acid of the content of the catalyst comprising the alkali metal compound contained in the crude polyoxyalkylenepolyol as a neutralizing agent. The neutralized salt is obtained by removing water in a rate of 0.1-0.3 pts.wt. per an hour from 100 pt.wt. resultant neutralized solution, by filtering the resultant neutralized salt obtained by dehydrating and by drying. The obtained polyoxyalkylene polyol includes <1ppm each metal cesium and metal rubidium and <10ppm mineral acid ion.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-194589

(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 7 月 29 日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 65/30	N Q G		C 0 8 G 65/30	N Q G
65/28			65/28	
// C 0 8 G 18/48	N D Z		18/48	N D Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-3497

(22) 出願日 平成 8 年 (1996) 1 月 12 日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

(72) 発明者 筒井 寛喜

神奈川県横浜市栄区笠間町 1190 番地 三井
東圧化学株式会社内

(72) 発明者 山崎 聡

愛知県名古屋市中区丹後通 2 丁目 1 番地
三井東圧化学株式会社内

(72) 発明者 原 康宣

愛知県名古屋市中区丹後通 2 丁目 1 番地
三井東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオキシアルキレンポリオールおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 有機ポリイソシアネートとの反応性が安定した高品質のポリオキシアルキレンポリオールおよびその製造方法の提供。

【解決手段】 アルカリ金属化合物触媒の存在下、アルキレンオキシドを重合して得られる粗製ポリオキシアルキレンポリオール 100 重量部に対して、水 0.05~20 重量部、中和剤として粗製ポリオキシアルキレンポリオール中のアルカリ金属化合物触媒濃度に対して 0.51~1.01 モル倍の鉱酸を加えて中和し、この中和液 100 重量部から 1 時間あたり 0.1~0.3 重量部の水を除去し、脱水乾燥することにより得られた中和塩を濾別する。得られたポリオキシアルキレンポリオールは不純物として金属セシウム、金属ルビジウム含有量がそれぞれ 1 p p m 未満、また、鉱酸イオン含有量が 10 p p m 未満である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】水酸化セシウム、炭酸セシウム、炭酸水素セシウムおよび水酸化ルビジウム、炭酸水素ルビジウム、炭酸ルビジウムから選ばれる化合物のうち少なくとも1種類を含むアルカリ金属化合物触媒の存在下、活性水素数2～8の活性水素化合物にアルキレンオキシドを付加重合して得られるポリオキシアルキレンポリオールにおいて、不純物として金属セシウム含有量が1ppm未満、金属ルビジウム含有量が1ppm未満、また、アルカリ金属触媒中和に用いる鉍酸イオン含有量が10ppm未満であることを特徴とするポリオキシアルキレンポリオール。

【請求項2】アルカリ金属化合物触媒の存在下、アルキレンオキシドを重合して得られる粗製ポリオキシアルキレンポリオール100重量部に対して、水0.05～20重量部、中和剤として粗製ポリオキシアルキレンポリオール中のアルカリ金属化合物触媒濃度に対して0.51～1.01モル倍の鉍酸を加えて中和し、この中和液100重量部から1時間あたり0.1～0.3重量部の水を除去し、脱水乾燥することにより得られた中和塩を濾別することを特徴とするポリオキシアルキレンポリオールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリオキシアルキレンポリオールおよびその製造方法に関するものであり、特に、イオン含有量が少ないポリオキシアルキレンポリオールを用いることによる有機ポリイソシアネートとの反応性が安定化されたポリオキシアルキレンポリオールに関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリオキシアルキレンポリオールの精製法として、アルカリ金属化合物触媒の存在下、アルキレンオキシドを重合して得られる粗製ポリオキシアルキレンポリオールに鉍酸を加え中和する際に、アルカリ金属化合物に対して過剰の酸を加えることは公知である。ポリオキシアルキレンポリオール合成時にアルキレンオキシドの触媒として用いるカリウム、ナトリウムイオンなどが残存した場合、有機ポリイソシアネートとのウレタン化反応以外の副反応が起こるので、これを防止するために前記した中和を行う。

【0003】触媒の中和のために用いた過剰の酸は合成ケイ酸マグネシウム、合成ケイ酸アルミニウムなどの吸着剤で吸着処理する（特公昭37-5597号公報、特公昭41-21237号公報、特公昭57-22055号公報）ことが知られている。粗製ポリオキシアルキレンポリオール中の触媒中和に用いた酸に基づくアニオン成分などが残存する場合には、これらの成分も有機ポリイソシアネートとの反応性を遅延するなどの悪影響を及ぼすため、イオン種が少ない高品質のポリオキシアルキ

レンポリオールが要求されている。

【0004】しかしながら、粗製ポリオキシアルキレンポリオール中のアルカリ金属化合物に対して過剰の酸を加え中和した後、残存する酸を吸着剤により除去する従来の方法では、吸着剤成分からナトリウムイオンに代表される微量のアルカリ金属イオンが溶出することが知られている。そのため、粗製ポリオキシアルキレンポリオールと吸着剤との接触時間が長くなると、得られるポリオキシアルキレンポリオール中のアルカリ金属イオン濃度が増加し、有機ポリイソシアネートとの反応性が不安定になることを本発明者らはつきとめた。

【0005】一方、最近ではアルキレンオキシド重合触媒として水酸化セシウム等を用いる方法が提案されているが（特開平7-179597号公報）、当該技術の如くセシウム化合物をセシウム金属として1PPM以上含有するポリエーテル組成物では有機ポリイソシアネートとの反応性が不安定になることを本発明者らはつきとめた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、有機ポリイソシアネートとの安定された反応性を実現するポリオキシアルキレンポリオールおよびその製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、ポリオキシアルキレンポリオール中の不純物として、金属セシウム、金属ルビジウムの含有量をそれぞれ1ppm未満、また、アルカリ金属触媒の中和に用いる鉍酸イオン含有量を10ppm未満とすればよいことを見出し、遂に本発明に至った。

【0008】即ち、本発明は水酸化セシウム、炭酸水素セシウム、炭酸セシウムおよび水酸化ルビジウム、炭酸水素ルビジウム、炭酸ルビジウムから選ばれる化合物のうち少なくとも1種類を含むアルカリ金属化合物触媒の存在下、活性水素数2～8の活性水素化合物にアルキレンオキシドを付加重合して得られるポリオキシアルキレンポリオールにおいて、不純物として金属セシウム含有量が1ppm未満、金属ルビジウム含有量が1ppm未満、また、鉍酸イオン含有量が10ppm未満であることを特徴とするポリオキシアルキレンポリオールおよびその製造方法である。

【0009】

【発明の実施の形態】上記、高品質のポリアルキレンポリオールを製造するには先ず、アルカリ金属化合物触媒の存在下、アルキレンオキシドを重合して得られる粗製ポリオキシアルキレンポリオール100重量部に対して、水0.05～20重量部、中和剤として粗製ポリオキシアルキレンポリオール中のアルカリ金属化合物触媒濃度に対して0.51～1.01モル倍の鉍酸を加えて

中和する。この中和液100重量部から1時間あたり0.1~0.3重量部の水を除去し、脱水乾燥することにより得られた中和塩を濾別する。

【0010】本発明における粗製ポリオキシアルキレンポリオールとは、アルカリ金属化合物触媒の存在下、活性水素化合物1molに対して0.05~0.5molであり、反応温度60~120℃、圧力0.5~9kg/cm²(150~980kPa)の条件下で、活性水素化合物の1官能基に対して3~200molのアルキレンオキシドを付加したものである。

【0011】本発明に用いる活性水素化合物としては、活性水素数2~8の多価アルコール類、糖類、脂肪族アミン化合物、アルカノールアミン類、ポリアミン類、芳香族アミン化合物、多価フェノール化合物およびこれらの化合物を開始剤とする分子量250~1000のポリオキシアルキレンポリオール等が挙げられる。例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ジグリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、エチレンジアミン、トリエタノールアミンなどが用いられる。

【0012】本発明に用いるアルカリ金属化合物触媒としては、純度90重量%以上の水酸化セシウム、炭酸セシウム、炭酸水素セシウムおよび水酸化ルビジウム、炭酸ルビジウム、炭酸水素ルビジウムから選ばれる化合物のうち少なくとも1種類が含まれたものが挙げられる。

【0013】セシウム化合物およびルビジウム化合物中のセシウム金属含有量、ルビジウム金属含有量は、蛍光X線分析、原子吸光分析または、イオンクロマト分析により測定することができる。

【0014】本発明におけるアルキレンオキシドとしては、プロピレンオキシド、エチレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド等の公知のものが挙げられ、これらは単独使用あるいは2種類以上併用して用いることもできる。

【0015】本発明の高品質のポリオキシアルキレンポリオールを得るためには、前記付加重合により得られた粗製ポリオキシアルキレンポリオールに50~120℃の条件で水を、次いで中和剤を添加し、アルカリ金属化合物を中和する。その後、中和液100重量部から1時間あたり0.1~0.3重量部の水を減圧除去し、中和塩を濾別する。

【0016】水はイオン交換水、蒸留水等が使用され、添加量としては0.05重量%~20重量%が好ましい。

【0017】中和剤としては、鉱酸が好ましく、例えば、リン酸、次亜リン酸、塩酸、硫酸、亜硫酸等が使用される。添加量は粗製ポリオキシアルキレンポリオール中のアルカリ金属化合物濃度に対して0.51~1.01モル倍が好ましい。0.51モル未満であると、アル

カリ金属が完全に塩の形態にならないため、粗製ポリオキシアルキレンポリオール中に残存してしまう。また、1.01モルをこえると本発明で規定した鉱酸イオン濃度をこえるので好ましくない。

【0018】アルカリ金属化合物の中和完了後、中和液100重量部から1時間あたり0.1~0.3重量部の水を減圧除去した後、中和塩を濾別し、ポリオキシアルキレンポリオールを得る。本発明者らが調べた範囲では、中和液100重量部から1時間当たりの水の除去量が0.3重量部をこえると、得られる中和塩の結晶が細くなるため塩の濾別工程で濾過漏れが生じ、ポリオキシアルキレンポリオール中のアルカリ金属濃度が高くなることをつきとめた。また、1時間当たりの水の除去量が0.1重量部未満になると、ポリオキシアルキレンポリオール中からの水分の除去時間が長くなり、工業的に好ましくない。

【0019】上記の操作により、ポリオキシアルキレンポリオール中の金属セシウム、金属ルビジウム含有量がそれぞれ0.01~1ppm未満、また、鉱酸イオン含有量が0.01~10ppm未満のポリオキシアルキレンポリオールを得る。

【0020】このようにして得られた高品質のポリオキシアルキレンポリオールと有機ポリイソシアネートとを反応させてポリウレタン樹脂を得る。

【0021】本発明における有機ポリイソシアネートは、例えば、2,4-トルイレンジイソシアネート、2,6-トルイレンジイソシアネートの重量比80:20の混合物(TDI-80/20と略す)または、TDI-80/20と、ポリメリックMDI(4,4'-または2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3核体以上のメチレン架橋ポリフェニルポリイソシアネート及びこれらの混合物の重量比80:20の混合物)、ジフェニルメタンジイソシアネートのウレタン変性体、カルボジイミド変性体、ヘキサメチレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどのジイソシアネートが挙げられる。

【0022】本発明におけるポリオキシアルキレンポリオールと過剰の有機ポリイソシアネートを常法に従って反応させることによりプレポリマーが得られる。ポリオキシアルキレンポリオールの水酸基に対する有機ポリイソシアネートのイソシアネート基のモル比は1.8~2.5の範囲が好ましく用いられる。また、プレポリマー化反応時にはジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジマレエート、第一錫オクテート、オクチル酸鉛などの公知の触媒を用いることができる。

【0023】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明について説明する。

実施例1

10

20

30

40

50

窒素置換した反応機内にグリセリン1モルと0.23モルの水酸化セシウムを加え、100℃で6時間減圧脱水後、プロピレンオキシドを反応温度95℃、反応最大圧力3.5kg/cm² (440kPa) で付加重合し、水酸基価31mg KOH/gの粗製ポリオキシアルキレンポリオールを得た。次いで、この粗製ポリオキシアルキレンポリオールの15重量%のエチレンオキシドを110℃で付加重合し、水酸基価26mg KOH/gの粗製ポリオキシアルキレンポリオール（以下ポリオールAと省略）を得た。次に、ポリオールAの5重量%のイオン交換水とポリオールA中の水酸化セシウム量に対し、1.0倍モルのリン酸をポリオールAに添加し、80℃、2hの条件で水酸化セシウムの中和を行った。該中和液100重量部から1時間あたり0.3重量部の水を減圧除去し、含水率が0.05重量%以下になったところで塩を濾別しポリオキシアルキレンポリオールを得た。得られたポリオキシアルキレンポリオール中のセシウムイオンは0.5ppm、リン酸イオンは2ppm、硫酸イオンは2ppm、塩素イオンは4ppmであった。結果を表1に示す。水酸基に対するイソシアネート基のモル比（以下NCOindexと略する）を1.00として、ポリオキシアルキレンポリオールとTDI-80/20とを計量し2分間攪拌した。攪拌終了後、直ちにトリエチレンジアミン/トルエン溶液（重量比=1/250）を総量の0.15重量%添加し、2分間攪拌を行い粘度測定を実施した。結果を表2に示す。

【0024】実施例2

ポリオールAの10重量%のイオン交換水とポリオールA中の水酸化セシウムに対し0.55倍モルのリン酸をポリオールAに添加し、80℃、2hの条件で中和反応を行った。中和液100重量部から1時間あたり0.1重量部の水を減圧除去し、含水率が0.05重量%以下になったところで塩を濾別しポリオキシアルキレンポリオールを得た。ポリオキシアルキレンポリオール中のセシウムイオンは0.8ppm、リン酸イオンは0.5ppm、硫酸イオンは2ppm、塩素イオンは5ppmであった。結果を表1に示す。NCOindex1.00で得られたポリオキシアルキレンポリオールとTDI-80/20とを計量し2分間攪拌した。攪拌終了後、直

* ちにトリエチレンジアミン/トルエン溶液（重量比=1/250）を総量の0.15重量%添加し、2分間攪拌を行い粘度測定を実施した。結果を表2に示す。

【0025】比較例1

実施例1と同様にして得たポリオールAの5重量%のイオン交換水とポリオールA中の水酸化セシウムに対し1.0倍モルのリン酸をポリオールAに添加し、80℃、2hの条件で中和反応を行った。中和液100重量部から1時間あたり0.6重量部の水を減圧除去し、含水率が0.05重量%以下になったところで塩を濾別しポリオキシアルキレンポリオールを得た。得られたポリオキシアルキレンポリオール中のセシウムイオンは45ppm、リン酸イオンは30ppm、硫酸イオンは8ppm、塩素イオンは11ppmであった。結果を表1に示す。NCOindex1.00で得られたポリオキシアルキレンポリオールとTDI-80/20とを計量し2分間攪拌した。攪拌終了後、直ちにトリエチレンジアミン/トルエン溶液（重量比=1/250）を総量の0.15重量%添加し、2分間攪拌を行い粘度測定を実施した。結果を表2に示す。

【0026】比較例2

実施例1と同様にして得たポリオールAの8重量%のイオン交換水とポリオールA中の水酸化セシウムに対し0.5倍モルのリン酸をポリオールAに添加し、80℃、2h中和を行った。中和液100重量部から1時間あたり0.4重量部の水を減圧除去し、含水率が0.05重量%以下になったところで塩を濾別しポリオキシアルキレンポリオールを得た。得られたポリオキシアルキレンポリオール中のセシウムイオンは80ppm、リン酸イオンは35ppm、硫酸イオンは11ppm、塩素イオンは12ppmであった。結果を表1に示す。NCOindex1.00で得られたポリオキシアルキレンポリオールとTDI-80/20とを計量し2分間攪拌した。攪拌終了後、直ちにトリエチレンジアミン/トルエン溶液（重量比=1/250）を総量の0.15重量%添加し、2分間攪拌を行い粘度測定を実施した。結果を表2に示す。

【0027】

【表1】

ポリオール中の不純物含有量 (ppm)				
イオン成分	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
セシウムイオン	0.5	0.8	45	80
リン酸イオン	2	0.5	30	35
塩素イオン	4	5	11	12
硫酸イオン	2	2	8	11

【0028】

【表2】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
時間 (分)	粘度	粘度	粘度	粘度
5	1300	1500	3800	9800
10	1800	2000	5900	ゲル化
15	2700	3000	25000	
20	3900	4400	ゲル化	
25	5800	6500		
30	8300	9200		
35	10700	12200		

*粘度：ブルックフィールド型粘度計にて測定 (c p s / 25℃)
測定温度 25℃

表2の結果から明らかな如く、本発明のポリオキシアルキレンポリオールでは安定した反応が可能である。一方、本発明以外のポリオキシアルキレンポリオールでは反応中にゲル化が起こる。

【0029】

*【発明の効果】ポリオキシアルキレンポリオール中の不純物イオン含有量を低減することにより、有機ポリイソシアネートとの反応性が安定したポリオキシアルキレンポリオールを提供することができる。

*

フロントページの続き

(72)発明者 伊豆川 作

愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地
三井東圧化学株式会社内